ÜBER EINIGE DERIVATE

DER

ORTHO- UND METAKRESOTINSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

FRIEDRICH RUPPERT

AUS WIESBADEN.

WIESBADEN.

DRUCK VON RUD. BECHTOLD & COMP.

1890.

ÜBER EINIGE DERIVATE

DER

ORTHO- UND METAKRESOTINSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

FRIEDRICH RUPPERT

AUS WIESBADEN.

WIESBADEN.

DRUCK VON RUD. BECHTOLD & COMP.

1890.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548826_0109

Vorliegende Arbeit wurde während des Sommersemesters 1889 und des Wintersemesters 1889/90 im chemischen Laboratorium der Universität Basel ausgeführt.

An dieser Stelle sei es mir gestattet, meinen verehrten Lehrern, Herrn Prof. Piccard für das an der Arbeit bewiesene Interesse, sowie Herrn Prof. Nietzki für den mir während meiner Studien stets bewiesenen Rat und Beistand, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

In den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft, Bd. 22, S. 2908 wurde von H. Limpricht eine Darstellung der Metaamidosalicylsäure durch Reduktion aus dem entsprechenden Azofarbstoff, der Azobenzolsalicylsäure, beschrieben.

Auf Veranlassung meines verehrten Lehrers, Herrn Professor Nietzki, welcher die von Limpricht beschriebene Amidosalicylsäure schon längere Zeit vorher kannte, versuchte ich ebenfalls durch Reduktion der Azobenzolortho- und Azobenzolmetakresotinsäure die betreffenden Amine herzustellen, und einige weitere Derivate derselben zu verfolgen. Die beiden genannten Kresotinsäuren, auch als ortho- und meta-Homosalicylsäure bezeichnet, werden von den verschiedenen Erforschern als Orthokarbonsäuren des ortho- und meta-Kresols angesprochen.

Die Darstellung beider beruht auf demselben Prozess wie diejenige der Salicylsäure, nämlich durch Anlagerung von Kohlensäure an den Benzolkern bei Gegenwart von Natrium. Es wird ortho- und meta-Kresol im Kohlensäurestrom bei Gegenwart von metal. Natrium oder die Natronsalze der betreffenden Kresole auf höhere Temperatur erhitzt, wobei das Natronsalz der entsprechenden Kresotinsäure entsteht. Die Carboxylgruppe lagert sich hierbei an die Orthostellung zur Hydroxylgruppe, genau wie bei der Bildung der Salicylsäure aus Phenolnatrium. Bei der Metakresotinsäure könnten nach dieser Bildungsweise noch Zweifel herrschen, ob die eintretende Carboxylgruppe entweder in Para- oder Orthostellung zur Methylgruppe steht, welches beide Orthostellungen zur Hydroxyl-

gruppe sind. Diese Zweifel wurden von Jacobsen[1]) durch die Darstellung der Metakresotinsäure aus para-Xylenol ($CH_3 . OH . CH_3$ 1. 2. 4.) durch Schmelzen mit Ätzkali so zu sagen aufgehoben, welche Darstellung den Sitz der Carboxylgruppe in Parastellung zur Methylgruppe voraussetzt, da ebenfalls die auf diesem Wege hergestellte Verbindung, beim Abspalten der Carboxylgruppe durch Erhitzen mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr, Metakresol liefert.

In vorliegender Arbeit sollten nun beide Kresotinsäuren durch Darstellung einiger Derivate derselben eine weitere Stütze ihrer aufgestellten Konstitution erhalten.

---

[1]) Berichte, 11, 570.

Amidoorthokresotinsäure.

Die Azofarbstoffe der Oxycarbonsäuren, welche in der Färberei verschiedentlich Anwendung finden und schon eine geraume Zeit bekannt sind, bilden sich auf Zusatz einer berechneten Diazobenzollösung in der alkalischen Auflösung der Oxycarbonsäure. Zur Herstellung des Azofarbstoffes aus Kresotinsäure wurde nachstehendes Verfahren als bestes erachtet. Zu einer Lösung von 15,2 gr o-Kresotinsäure in $^1/_2$ l Wasser, in welchem 25 gr Natronhydrat aufgelöst sind, giesst man unter stetem Umrühren eine eiskalte Diazobenzolsulfatlösung, die aus 9,3 gr Anilin, 24 gr konzentrierter Schwefelsäure, $^1/_2$ l Wasser und 7 gr Natriumnitrit hergestellt wird, in dünnem Strahle ein. Nach einigem Stehen wird die Flüssigkeit auf dem Wasserbade etwa auf 35 bis 40° C. erwärmt und der Farbstoff mit der nötigen Menge Kochsalz ausgesalzen. Dieser wird dann abcoliert und mit wenig Wasser nachgewaschen, um den Überschuss des Kochsalzes davon zu trennen, darauf abgepresst und noch feucht zur Reduktion benutzt. Die Benzoazokresotinsäure wird nach und nach in eine aus 45 gr Zinnchlorür, der nötigen Menge Salzsäure und etwas met. Zinn hergestellte Reduktionsflüssigkeit unter Erwärmen eingetragen, worauf dieselbe in 1 Mol. Anilin und 1 Mol. Amidoorthokresotinsäure gespalten wird. Ein Überschuss von reduzierendem Zinnchlorür muss in der Reduktionsflüssigkeit stets vorhanden sein, andernfalls braune Zersetzungsprodukte aus dem Farbstoff entstehen, die sich auf weiteren Zusatz von Zinnchlorür nicht mehr verändern.

Die gebildete salzsaure Amidoorthokresotinsäure ist in der sauren Flüssigkeit ziemlich schwer löslich, und wird auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure eine fast quantitative Ausbeute an salzsaurem Salze erzielt. Das so erhaltene Produkt löst man zur vollständigen Reinigung in Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt ist, wieder auf, erhitzt noch einige Zeit

mit Tierkohle, und fällt das Filtrat mit konzentrierter Salzsäure, worauf das Salz in dünnen glänzenden, farblosen Nadeln auskrystallisiert.

Das schwefelsaure Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, ebenfalls in Alkohol. Aus der ziemlich konzentrierten schwefelsauren Lösung krystallisiert es in weissen, silberglänzenden Blättern.

Die freie Base erhält man aus dem salzsauren Salze durch Auflösen in kohlensaurem Alkali und Versetzen der Lösung mit Essigsäure in mikroskopischen weissen Blättchen, die nach dem Abfiltrieren mit Wasser vollständig ausgewaschen werden können. Im trockenen Zustande werden dieselben durch Reibung stark elektrisch. In allen neutralen Lösungsmitteln ist die Amidoorthokresotinsäure so gut wie unlöslich. Bei längerem Stehen der feuchten Substanz an der Luft, sowie beim Trocknen bei höherer Temperatur tritt eine durch geringe Zersetzung verursachte Rötung des Produktes ein.

Der Schmelzpunkt der reinen Substanz liegt bei 300° C., wobei gleichzeitig starke Verkohlung eintritt.

Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Base lieferte folgende Zahlen:

I. 0,1800 gr Substanz lieferten bei 19° C. und 739,5 mm Barometerstand 14,00 ccm Stickstoff;

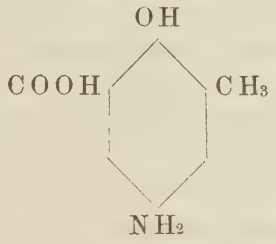
II. 0,1834 gr Substanz ergaben 0,3864 gr Kohlensäure und 0,0986 gr Wasser;

III. 0,1840 gr Substanz ergaben 0,3852 gr Kohlensäure und 0,0960 gr Wasser.

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
Kohlenstoff	= 57,49 %	—	57,46 %	57,10 %
Wasserstoff	= 5,39 %	—	5,96 %	5,78 %
Stickstoff	= 8,39 %	8,88 %	—	—

Die Konstitution der Amidoorthokresotinsäure ergiebt sich aus derjenigen des entsprechenden Azofarbstoffes. Die Azogruppe tritt im Benzolkern stets in Parastellung zur vorhandenen Hydroxylgruppe, wenn diese unbesetzt ist, andernfalls jedoch in die Orthostellung zu derselben. In der beschriebenen

Verbindung sitzt demnach die Amidogruppe in Parastellung zur Hydroxylgruppe und ist ihr die nachstehende Konstitution zuzuschreiben:



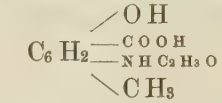
Acetylamidoorthokresotinsäure.

Die beiden Gruppen, Hydroxyl- und Amidogruppe, in der erhaltenen Amidokresotinsäure mussten voraussetzen, dass sich mit Essigsäureanhydrid ein Diacetylderivat bildet. Um diesen Körper zu gewinnen, verfuhr ich folgendermassen: Salzsaure Amidokresotinsäure und entwässertes essigsaures Natron wurden in molekularem Verhältnis innig gemischt, und ein Überschuss von Essigsäureanhydrid zugegeben. Die Masse erhitzte sich sogleich und die Reaktion wurde durch Erwärmen über freier Flamme zu Ende geführt. Das Produkt wurde dann noch heiss in Wasser gegossen, worin sich dasselbe vollkommen auflöste. Das gebildete Diacetylderivat konnte jedoch nicht erhalten werden, da ein Eindampfen dieser Lösung nur ein teilweises Verschmieren der Substanz zur Folge hatte. Ich versuchte deshalb, die an der Hydroxylgruppe befindliche Acetylgruppe mittels Kalilauge wieder abzuspalten, was auch vollständig gelang. Die Lösung des Diacetylderivates wurde mit Kalilauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt, und auf dem Wasserbade bis auf 70—80° C. erwärmt. Durch Ansäuern dieser Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure fällt die Monacetylamidokresotinsäure in kleinen weissen Nadeln aus. In Wasser und verdünnten Säuren ist sie fast vollständig unlöslich und krystallisiert nur aus einem Gemisch von drei Volumen Alkohol und einem Volum Eisessig in grösseren farblosen Kry-

stallen. Konzentrierte Säuren lösen sie anfangs glatt auf und durch Erhitzen wird dann ebenfalls die an der Amidogruppe befindliche Acetylgruppe abgespalten.

Ihr Schmelzpunkt liegt bei 275° C.

Die Analyse ergab, auf die Formel



berechnet, folgende Zahlen:

I. 0,2316 gr Substanz lieferten bei 16,5° C. und 737,5 mm Barometerstand 14,0 ccm Stickstoff;

II. 0,2040 gr Substanz ergaben 0,4272 gr Kohlensäure und 0,1068 gr Wasser;

III. 0,1890 gr Substanz ergaben 0,3990 gr Kohlensäure und 0,0986 gr Wasser.

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
Kohlenstoff	= 57,41 %	—	57,11 %	57,58 %
Wasserstoff	= 5,26 %	—	5,80 %	5,78 %
Stickstoff	= 6,70 %	6,95 %	—	—

Auf dieselbe Weise stellte ich auch das Acetylprodukt der Metaamidosalicylsäure dar, welches aus Wasser in langen farblosen Nadeln krystallisiert, die beim Trocknen Krystallwasser verlieren und weiss werden. Diese Verbindung untersuchte ich jedoch nicht weiter.

Diazoorthokresotinsäure.

Versetzt man die salzsaure Auflösung der Amidoorthokresotinsäure mit der genügenden Menge von salpetrigsaurem Natron, so fällt ein in grünlich gefärbten Nadeln bestehender Körper aus, der keines Zweifels eine Diazoverbindung war. Die Temperatur hat auf die Bildung dieser Verbindung gar keinen Einfluss, denn er entsteht ebenfalls in der kochenden Lösung der Amidokresotinsäure auf Zusatz von salpetrigsaurem Natron. Dieser Versuch gelingt jedoch nur im Reagensglas,

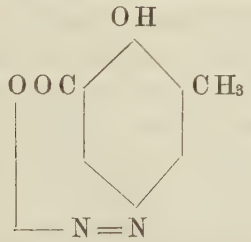
in grösseren Portionen tritt Zersetzung ein. Der Körper bleibt in der heissen Flüssigkeit anfangs gelöst, und nach dem Abkühlen bis zur Krystallisationstemperatur erhält man ihn in sehr langen, das ganze Reagensglas durchschiessenden, gelben Nadeln. In derselben Form krystallisiert er aus einer Auflösung in einem Gemisch von Eisessig und Alkohol.

Der Körper lässt sich ohne Zersetzung bei 100° C. trocknen, verpufft jedoch unter Zurücklassung einer gelben Substanz bei 130—150° C. Mit Eisenchlorid giebt er eine intensiv gelbrote Lösung.

Bemerkenswert ist noch hier, dass die Diazoverbindung der Salicylsäure genau das gleiche Verhalten zeigt und wie die eben beschriebene Verbindung ohne Zersetzung in kleinen Portionen aus Wasser krystallisiert werden kann.

Erhitzt man den Körper längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure, so findet Zersetzung statt unter Abscheidung einer braunen schmierigen Masse.

Chlor konnte in der Diazoorthokresotinsäure nicht nachgewiesen werden, und man muss in der Substanz, wie in der Diazosalicylsäure eine Bindung zwischen der Carboxyl- und der Diazogruppe annehmen, wie es die Konstitutionsformel zeigt:



Der von Nietzki und Diesterweg[1]) beschriebene Diazosalicylsäureester ist das Chlorid der genannten Verbindung, obwohl er die gleiche Beständigkeit aufweist. Meine später beschriebenen Diazonitrokresole besitzen jedoch ebenfalls eine solche Bindung zwischen Diazo- und Hydroxylgruppe.

Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Diazoverbindung stimmte, auf die vorher angeführte Konstitutionsformel berechnet.

---

[1]) Diesterweg, Inaugural-Dissertation 1888.

0,1760 gr Substanz lieferten bei 22° C. und 739,5 mm Barometerstand 24,8 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
15,73 %	15,93 %

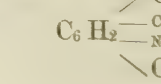
Hydrazinorthokresotinsäure.

Die Darstellung dieser Verbindung ist mit einigen Schwierigkeiten verbunden. Sie entsteht durch Reduktion der Diazoverbindung mit Zinnchlorür und Salzsäure unter 0° C. Man muss erstens in ziemlich verdünnten Lösungen arbeiten und die Diazoverbindung in sehr fein verteiltem Zustand besitzen. Die in verdünnter Salzsäure angeschlemmte Diazoverbindung wird unter stetem Umrühren in die unter 0° abgekühlte verdünnte Zinnchlorürlösung eingegossen. Das Hydrazin entsteht sofort und fällt als flockiger Niederschlag aus, der in der Flüssigkeit vollständig unlöslich ist. Arbeitet man in konzentrierter Lösung, so bilden sich dicke zusammengeballte Massen des Hydrazins, welche sehr schwer von dem anhaftenden Zinn und ebenfalls durch Absaugen fast nicht von der Zinnlösung zu trennen sind.

Ein Reinigen der Substanz kann nur durch Auflösen derselben in kohlensaurem Ammon und nachheriges Eingiessen in verdünnte Salzsäure geschehen, welche Operation jedoch sehr schnell vollzogen werden muss, da durch Oxydation an der Luft ein Zersetzen des Körpers herbeigeführt wird. Man erhält dann das Hydrazin als weisses krystallinisches Pulver, das nur über Schwefelsäure getrocknet werden kann.

Mit Dioxyweinsäure giebt dieser Körper ein gelbrotes Tartrazin, das nicht weiter untersucht wurde, welches aber den vollkommenen Hydrazincharakter der Verbindung bezeugt.

Da die Substanz beim Reinigen zu sehr der Zersetzung unterlag, so konnten keine genauen Analysenresultate erhalten werden. Die Analyse wurde auf folgende Formel berechnet:

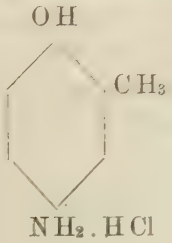


0,2232 gr Substanz lieferten bei 16° C. und 736 mm Barometerstand 24,0 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
12,81 %	12,36 %

Paraamidoorthokresol.

Das leichte Abspalten der Carboxylgruppen in den Kresotinsäuren, wobei die entsprechenden Kresole entstehen, setzte voraus, dass auch die Amidokresotinsäure dieser Reaktion sich fügen müsste, und dann das amidierte Kresol liefern. Schon ein Erhitzen des salzsauren Salzes auf 150—180° C. spaltet kohlensaures Ammon ab. und es entsteht neben anderen Zersetzungsprodukten das salzsaure Salz des Paraamidoorthokresols, welches durch Oxydation mit Chromsäure zu Toluchinon und nachheriger Destillation nachgewiesen werden kann. Am glattesten jedoch verläuft die Reaktion durch Erhitzen der freien Amidokresotinsäure, mit kohlensaurem Natron gemischt, in einer Röhre im Verbrennungsofen, wobei eine Vorlage vorgelegt wird. Das freie Amidokresol sublimiert sodann in grossen weissen Blättern in die Vorlage. Dasselbe ist an der Luft sehr leicht oxydationsfähig, und ich stellte deshalb durch Auflösen der Substanz in konzentrierter Salzsäure und Abdampfen der letzteren bis zur Krystallisation das salzsaure Salz der Verbindung her. Aus dieser Lösung krystallisiert es in sehr langen, etwas bräunlich gefärbten Nadeln. Die Konstitution des Amidokresols ergiebt sich aus derjenigen der Amidokresotinsäure, und wird durch die leichte Oxydierbarkeit des Salzes mittels Eisenchlorid zu Toluchinon vollkommen erwiesen.



Die Chlorbestimmung des Salzes bestätigte die angegebene Formel.

I. 0,2139 gr Substanz ergaben 0,1923 gr Chlorsilber;
II. 0,2572 gr Substanz ergaben 0,2336 gr Chlorsilber.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
Chlor = 22,25 %	22,24 %	22,47 %

Paraamidonitroorthokresol.

Alle Versuche, ein Nitroderivat der acetylierten Amidokresotinsäure zu erhalten, schlugen fehl. Beim Eintragen der letztgenannten Verbindung in unter 0° C. abgekühlte konzentrierte Salpetersäure von 1,54 spezifischem Gewicht, worin sich dieselbe löste, und Verdünnen dieser Lösung mit Eisstückchen resultierte ein aus Alkohol in gelblich gefärbten Nädelchen krystallisierender Körper, dessen Analyse jedoch auf keine Nitroacetylamidokresotinsäure stimmte, da die Stickstoffbestimmung für diese Substanz zu niedrig und für die Acetylamidokresotinsäure zu hoch war. Auch waren die Ausbeuten an dem Körper bei dieser Reaktion so gering, dass ein weiteres Verfolgen desselben unmöglich war. Eine Nitrierung gelang aber durch Anschlemmen der Acetylamidokresotinsäure mit Eisessig auf Zusatz von konzentrierter rauchender Salpetersäure. Unter Erwärmen und heftiger Reaktion löst sich die Substanz zu einer klaren, gelben Flüssigkeit, die beim Verdünnen mit Wasser einen gelben, krystallinischen Nitrokörper ausscheidet. Man muss beachten, dass die Reaktion nicht über 30—35° C. steigt, da eine höhere Temperatur die Ausbeuten des Körpers sehr verringert, ferner muss der Acetylkörper vollständig gelöst sein, bevor man das Wasser zu der Flüssigkeit giebt. Bei dieser Reaktion entstehen jedoch noch verschiedene Nebenprodukte und der ausfallende Körper sieht einmal dunkel-, das anderemal hellgelb aus. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol ist er von diesen Produkten nicht vollständig zu trennen, und er wurde deshalb nach dem Trocknen direkt mit 1 Teil

konzentrierter Schwefelsäure und 3 Teilen Wasser unter Erwärmen verseift. Ein Erhitzen bis zum Siedepunkt dieser Lösung schadet dem entstandenen Körper nichts, sondern befördert nur das Zersetzen der bei dem Nitrieren entstandenen Nebenprodukte. In Wasser gegossen erhält man neben einer klaren, etwas gelblich gefärbten Lösung einen braunen Niederschlag, welcher zum grössten Teil aus den zersetzten Nebenprodukten besteht und abfiltriert wird. Auf Kalilaugezusatz bis fast zur neutralen Reaktion scheidet die Lösung dunkelrote Krystallnadeln aus, die abfiltriert und mit Wasser, in welchem sie unlöslich sind, ausgewaschen werden. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, erhält man denselben Körper in langen braunroten Nadeln, die einen Schmelzpunkt von 118° C. besitzen.

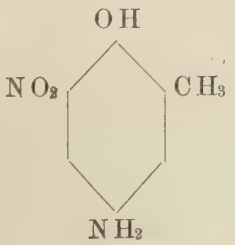
Bei der Reaktion des Nitrierens war aus der acetylierten Amidoorthokresotinsäure die Carboxylgruppe wegoxydiert worden und eine Nitrogruppe eingetreten, welches aus nachstehender Analyse zu ersehen ist.

I. 0,3046 gr Substanz lieferten bei 16° C. und 744 mm Barometerstand 43,4 ccm Stickstoff;

II. 0,2644 gr Substanz ergaben 0,4814 gr Kohlensäure und 0,1168 gr Wasser.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
Kohlenstoff	= 50,00 %	—	49,66 %
Wasserstoff	= 4,76 %	—	4,91 %
Stickstoff	= 16,66 %	16,55 %	—

Es hatte sich somit ein Amidonitroorthokresol gebildet, welches die eingetretene Nitrogruppe an Stelle der Carboxylgruppe besitzt, was spätere Reaktionen bezeugen und dem folgende Konstitution zukommt:



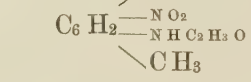
Der Körper ist in kaltem wie in heissem Wasser so gut wie unlöslich, in Alkohol dagegen ausserordentlich leicht.

Mit Alkalien sowohl, wie mit Säuren bildet er leicht lösliche Salze. Das Kalisalz besteht aus dünnen, an den Rändern gezackten Blättern von dunkler Farbe und olivgrünem Flächenschimmer. Diejenigen mit Schwefelsäure und Salzsäure stellen farblose lange Nadeln dar, werden jedoch durch Wasser leicht in Säure und Amidonitrokresol gespalten.

Diacetylamidonitroorthokresol.

Durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid unter Erhitzen geht der vorher beschriebene Körper direkt in seine Diacetylverbindung über, welche in Wasser gegossen als weisse kompakte Masse ausfällt. Diese Substanz krystallisiert aus verdünntem Alkohol in fast weissen Nadeln, die einen Schmelzpunkt von 146° C. besitzen.

Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Substanz ergab, auf die Formel



berechnet, folgende Resultate:

I. 0,2878 gr Substanz lieferten bei 15,5° C. und 746 mm Barometerstand 28,0 ccm Stickstoff;

II. 0,2156 gr Substanz lieferten bei 13° C. und 739 mm Barometerstand 20,8 ccm Stickstoff;

III. 0,1376 gr Substanz ergaben 0,2656 gr Kohlensäure und 0,0550 gr Wasser.

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
Kohlenstoff	= 52,38 %	—	—	52,64 %
Wasserstoff	= 4,76 %	—	—	4,44 %
Stickstoff	= 11,11 %	11,35 %	11,25 %	—

Der Körper löst sich in Alkalien unter Abspalten der an der Hydroxylgruppe befindlichen Acetylgruppe mit roter Farbe. Durch Kochen mit Schwefelsäure wird er vollständig verseift.

Monacetylamidonitroorthokresol.

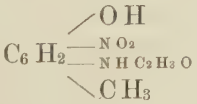
Wie schon oben erwähnt, erhält man diese Verbindung direkt beim Nitrieren der Acetylamidoorthokresotinsäure. Sie kann ferner aus der Diacetylverbindung durch teilweises Verseifen mit Kalilauge gewonnen werden, und in diesem Falle sehr rein. Die Diacetylverbindung wird mit verdünnter Kalilauge auf 70—80° C. erwärmt und hierauf die entstandene dunkelrote Flüssigkeit mit verdünnter Essigsäure angesäuert. Der Monacetylkörper fällt aus dieser Lösung in gelben Flocken aus, die in Alkohol gelöst als dicke gelbe Nadeln wieder auskrystallisieren.

Der Körper bildet sich ebenfalls noch aus dem Nitroamidoorthokresol selbst. Das einfache Übergiessen der genannten Substanz mit Essigsäureanhydrid verwandelt dieselbe in das gelbe Monacetylderivat, welches gleichfalls wie die auf den anderen Wegen erhaltenen Produkte an der Amidogruppe acetyliert ist.

Der Körper besitzt saure Eigenschaften, was durch seine leichte Löslichkeit in Alkalien bewiesen wird. Salze desselben konnten jedoch nicht erhalten werden.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 217° C.

Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Substanz konnte die Formel



nur bestätigen.

I. 0,1830 gr Substanz lieferten bei 18° C. und 748 mm Barometerstand 21,6 ccm Stickstoff;

II. 0,1894 gr Substanz lieferten bei 16° C. und 746 mm Barometerstand 22,0 ccm Stickstoff;

III. 0,1962 gr Substanz ergaben 0,3728 gr Kohlensäure und 0,0930 gr Wasser.

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
Kohlenstoff	= 51,43 %	—	—	51,82 %
Wasserstoff	= 4,76 %	—	—	5,26 %
Stickstoff	= 13,33 %	13,73 %	13,53 %	—

Mit Säuren in der Wärme behandelt wird die Acetylgruppe leicht wieder abgespalten.

Diazonitroorthokresol.

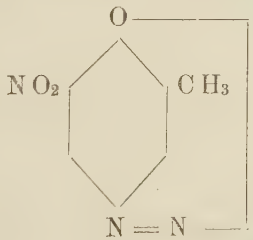
Aus der schwefelsauren Auflösung des Amidonitroorthokresols gewinnt man durch Behandeln mit Natriumnitrit die entsprechende Diazoverbindung. Das Amidonitrokresol löst sich erst beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure, aber, da dasselbe durch Wasser schon wieder in seine Komponenten gespalten wird, so ist hier sehr auf die Konzentration der Schwefelsäure zu achten. Nimmt man zuviel Säure, so bleibt das Salz unlöslich oder scheidet sich beim Erkalten sofort wieder aus, und im anderen Falle tritt gewissermassen ein labiler Zustand ein, und die Schwefelsäure, obwohl im Überschuss vorhanden, verbindet sich nicht mit der Substanz. Die Ausbeuten an Diazokörpern sind nun in der konzentriertesten Auflösung des schwefelsauren Salzes bei nicht sehr grossem Überschuss von Säure die besten, und eine solche erreicht man am leichtesten, wenn man das Nitroamidokresol in Schwefelsäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, in der Wärme auflöst, und dann bis zur leidlichen Verdünnung Wasser zugiebt. Durch diese Operation gelingt es, eine möglichst konzentrierte Lösung, welche gleichfalls keinen grossen Überschuss von Säure besitzt, herzustellen. Die Flüssigkeit wird darauf in einer Eismischung abgekühlt und so lange eine Auflösung von Natriumnitrit zugegeben, bis sich die Diazoverbindung ausscheidet. Der Körper bildet feine gelbe Nadeln, die sich bei 70—80° C. ohne Zersetzung trocknen lassen. In Wasser und Alkohol ist die Verbindung in der Kälte fast unlöslich, doch wird die Ausbeute derselben, wenn man bei deren

Herstellung in verdünnter Lösung arbeitet, sehr herabgedrückt, welches auch schon vorher betont wurde.

Im trockenen Zustand verpufft die Verbindung, in die Nähe der Flamme gebracht, mit heftigem Knall; sie konnte jedoch durch Reibung oder Schlag nicht zur Explosion gebracht werden.

Ein Versuch, das Diazonitrokresol mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure zu verkochen, führte dasselbe in eine schmierige Masse über. Alkohol ist sogar beim Kochen ganz ohne Einfluss auf die Substanz. Er löst den Körper in der Wärme vollkommen auf und scheidet ihn beim Erkalten unverändert in langen gelben Nadeln wieder aus.

Obwohl nun keine Säure in demselben nachzuweisen war, so ist doch dem explosiven Verhalten gemäss der Körper als eine Diazoverbindung anzusehen, und man hat demzufolge die Berechtigung, analog den Diazoverbindungen der Oxycarbonsäuren, hier eine Bindung zwischen Hydroxyl- und Diazogruppe anzunehmen, wie es nachstehende Konstitution zeigt:



Es ist noch darauf aufmerksam zu machen, dass manche Diazonitrophenole die gleichen Eigentümlichkeiten zeigen.

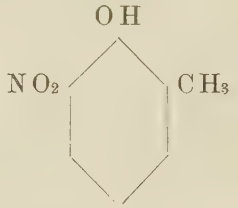
Gleichwohl nun das Diazonitrokresol, wie beschrieben, doch sehr verschieden im Verhalten von den eigentlichen Diazoverbindungen ist, so gelang das Abscheiden der Diazogruppe aus der Verbindung immerhin, wenn auch auf total anderem Wege, als dem gewöhnlichen. Alkohol wirkt nämlich nur auf die Verbindung, wenn gleichzeitig Alkali vorhanden ist, und zwar wurde wie nachstehend verfahren:

Zu der mit Alkohol angeschlemmten Diazoverbindung wird tropfenweise Kalilauge gegeben. Die Reaktion ist hier-

bei eine sehr heftige. Die Masse färbt sich dann unter Erwärmung dunkelbraun, und der aus dem Alkohol gebildete Aldehyd verflüchtigt sich. Ein Entstehen von Aldehydharz findet, wenn kein zu grosser Überschuss von Alkali in der Lösung enthalten ist, fast nicht statt. Nachdem die Reaktion zu Ende geführt war, verdünnte ich mit Wasser, säuerte die Flüssigkeit mit Schwefelsäure an, erhitzte bis zum Sieden und filtrierte ab. Beim Erkalten schied sich dann, teils aus der Lösung heraussublimiert, ein in langen gelben Nadeln krystallisierender Körper aus. Derselbe wurde durch Destillation mit Wasserdämpfen nochmals gereinigt. Sein Verhalten und seine Analyse liessen vollkommen auf das von Hofmann und von Miller[1]) dargestellte

Orthonitroorthokresol

schliessen, welches nachstehende Konstitution besitzt und durch den Schmelzpunkt von 69,5° C. dann noch vollkommen mit diesem Körper identifiziert wurde.



Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten und durch Destillation vollkommen gereinigten Substanz ergab folgende Zahlen:

0,2014 gr Substanz lieferten 0,4044 gr Kohlensäure und 0,0932 gr Wasser.

	Berechnet:	Gefunden:
Kohlenstoff	= 54,90 %	54,76 %
Wasserstoff	= 4,57 %	4,57 %

Aus dieser Verbindung ist nun die Konstitution sämtlicher vorherbeschriebenen Nitrokörper zu folgern. Sie besitzen, wie

[1]) Berichte, **17**, 568.

aus den angegebenen Konstitutionsformeln zu ersehen ist, alle die Nitrogruppe in Orthostellung zur Hydroxylgruppe des Kresols. Gleichzeitig ist hiermit die Konstitution der Orthokresotinsäure gestützt. Die eintretende Nitrogruppe ist bei der Reaktion mit aller Bestimmtheit an die Stelle der wegoxydierten Carboxylgruppe getreten, und da durch das zuletzt erhaltene Orthonitroorthokresol die Stellung der Nitrogruppe nachgewiesen ist, so ist auch dadurch die Orthostellung der Carboxylgruppe in der Orthokresotinsäure festgestellt.

Amidometakresotinsäure.

Der Azofarbstoff, welchen die Metakresotinsäure liefert, entsteht auf dieselbe Weise, wie derjenige der Orthokresotinsäure, doch ist sein Verhalten verschieden von letztgenannter Verbindung. Seine Nüance ist eine hellere, und er fällt schon nach seiner Bildung aus der alkalischen Lösung zum grössten Teile aus. Das Zusetzen von Essigsäure, bis die Flüssigkeit nur noch schwach alkalisch reagiert, bezweckt seine vollständige Abscheidung. Im Gegensatz zu dem erstbeschriebenen Farbstoff lässt dieser sich mit ganz verdünnter Essigsäure auswaschen, welche Operation bei jenem Farbstoff schon eine Zersetzung herbeigeführt hätte. Der Azofarbstoff wurde gleichfalls noch feucht mit Zinnchlorür, Zinn und Salzsäure in der Wärme reduziert. Die Reduktion geht sehr glatt von statten, doch bleibt das Spaltungsprodukt, die Amidometakresotinsäure, in der Flüssigkeit gelöst und fällt erst nach stärkerem Abdampfen auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure aus. Es ist daher ein öfteres Umkrystallisieren nötig, um das salzsaure Salz in vollkommener Reinheit zu gewinnen. Ich befreite deshalb das ausgefällte Produkt durch Absaugen von der zinnhaltigen Flüssigkeit, löste es in der nötigen Menge von Wasser in der Wärme auf, filtrierte heiss und setzte jedesmal so viel konzentrierte Salzsäure zum Filtrat, bis sich Krystalle ausschieden. Nach dem Erkalten war dann die Flüssigkeit zu einem festen Krystallbrei erstarrt. Sie wurde dann wieder abgesaugt, und

das Produkt noch zwei- bis dreimal der gleichen Operation unterworfen, worauf dasselbe in sehr langen, ganz farblosen Nadeln erhalten wurde.

Aus diesem Salz lässt sich die freie Amidometakresotinsäure durch Auflösen in kohlensaurem Ammon und Versetzen der Flüssigkeit mit Essigsäure als eine in weissen, mikroskopischen Blättchen krystallisierende Verbindung herstellen. Dieselben werden durch Reibung gleichfalls leicht elektrisch. In allen neutralen Lösungsmitteln sind dieselben so gut wie unlöslich.

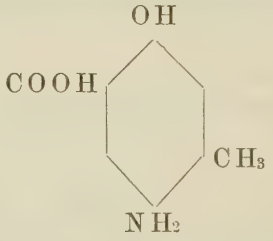
Die Analyse der mit Wasser gut ausgewaschenen und bei 100° C. getrockneten Substanz ergab nachfolgende Zahlen:

I. 0,1942 gr Substanz lieferten bei 26° C. und 741,5 mm Barometerstand 14,6 ccm Stickstoff;

II. 0,2054 gr Substanz ergaben 0,4308 gr Kohlensäure und 0,1096 gr Wasser.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
Kohlenstoff	= 57,49 %	—	57,20 %
Wasserstoff	= 5,39 %	—	5,93 %
Stickstoff	= 8,39 %	8,41 %	—

Die Amidogruppe hat in dieser Verbindung analog der Amidoorthokresotinsäure ihren Platz in Parastellung zur Hydroxylgruppe, was noch durch das hieraus dargestellte und weiter hinten beschriebene Paraamidometakresol eine Stütze erhält. Sie besitzt demnach folgende Konstitution:



Der Schmelzpunkt der freien Base liegt bei 265° C., wobei sich die Substanz gleichzeitig unter teilweiser Verkohlung bräunt.

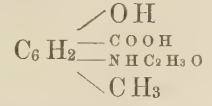
Die weiteren Derivate dieser Verbindung zeigen in Bezug der Darstellung und in ihrem Verhalten eine sehr grosse Ähnlichkeit mit denjenigen der Orthokresotinsäure. Es sollen deshalb die Darstellungsweisen der nun folgenden Körper, wenn kein besonderer Unterschied in der Art der Darstellung vorliegt, nicht mehr einer weiteren Beschreibung unterworfen werden.

Acetylamidometakresotinsäure.

Ein Diacetylderivat konnte auch hier nicht gefasst werden, da diese Verbindung ebenfalls zu leicht löslich war. Die Monacetylverbindung krystallisiert aus verdünnter Essigsäure in baumförmig verzweigten Nadeln. In grossen, weissen Blättern gewinnt man diesen Körper gleichfalls aus der alkalischen Lösung, welche man beim Abspalten der an der Hydroxylgruppe befindlichen Acetylgruppe erhält, aber nur, wenn die Lösung ziemlich konzentriert ist.

Sein Schmelzpunkt liegt bei 111° C.

Die Analyse, auf die Formel



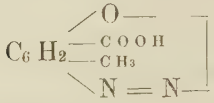
berechnet, ergab folgende Zahlen:

I. 0,1918 gr Substanz lieferten bei 18° C. und 740 mm Barometerstand 11,8 ccm Stickstoff;

II. 0,1925 gr Substanz ergaben 0,4046 gr Kohlensäure und 0,0952 gr Wasser.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
Kohlenstoff	= 57,41 %	—	57,32 %
Wasserstoff	= 5,26 %	—	5,49 %
Stickstoff	= 6,70 %	7,06 %	—

Diazometakresotinsäure.



Diese Verbindung krystallisiert aus Wasser in schönen gelben Blättchen, welche, auf höhere Temperatur erhitzt, verpuffen. Wasser und Alkohol bewirken bei längerem Kochen ein totales Verschmieren des Körpers. Bei 100° C. lässt sich die Verbindung jedoch ohne Zersetzung trocknen und ihre Analyse bestätigte die Auffassung, dass eine Bindung zwischen Diazo- und Carboxyl- oder Diazo- und Hydroxylgruppe anzunehmen ist.

I. 0,1724 gr Substanz lieferten bei 26° C. und 742 mm Barometerstand 25,0 ccm Stickstoff;

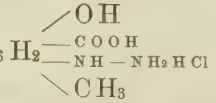
II. 0,1942 gr Substanz lieferten bei 24° C. und 741,5 mm Barometerstand 27,9 ccm Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
Stickstoff =	15,73 %	16,23 %	16,21 %

Mit Eisenchlorid giebt der Körper eine gelbrote Färbung.

Die

Hydrazinmetakresotinsäure



aus der eben beschriebenen Verbindung durch Reduktion hergestellt, bildet anfangs ein sandig krystallinisches Pulver. Giesst man den in kohlensaurem Ammon gelösten Körper langsam in verdünnte Salzsäure, so erhält man ihn in schönen gelblich gefärbten Blättchen. Ein öfteres Umkrystallisieren war auch bei dieser Substanz durch die leichte Zersetzlichkeit derselben in alkalischer Lösung nicht möglich, weshalb die Analyse keine sehr genauen Resultate lieferte.

0,1984 gr Substanz ergaben bei 16° C. und 738 mm Barometerstand 21,5 ccm Stickstoff.

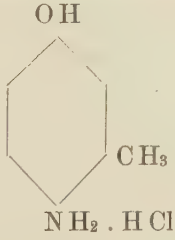
	Berechnet:	Gefunden:
Stickstoff =	12,81 %	12,48 %

Die Hydrazinmetakresotinsäure ist im Vergleich zur analogen Verbindung der Orthokresotinsäure viel beständiger. Sie lässt sich ohne grössere Zersetzung bei 100° C. trocknen. Die Zersetzlichkeit ist nur in der alkalischen Lösung des Körpers zu bemerken, denn diese färbt sich beim Stehen sehr bald dunkelgelb. Mit Dioxyweinsäure liefert das Hydrazin ein gelbrotes Tartrazin.

Paraamidometakresol.

Dieser Körper sublimiert bei der trockenen Destillation der Amidometakresotinsäure mit kohlensaurem Natron in grossen weissen Blättern in die Vorlage. Er wurde sofort der Zersetzlichkeit wegen in das beständigere salzsaure Salz verwandelt. Dasselbe krystallisiert in bräunlich gefärbten grossen Blättern, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

Eine Chlorbestimmung der bei 100° C. getrockneten Substanz ergab keines Zweifels, auf die Konstitution



berechnet, ein genaues Resultat.

0,2382 gr Substanz ergaben 0,2144 gr Chlorsilber.

	Berechnet:	Gefunden:
Chlor =	22,25 %	22,27 %

Mit Eisenchlorid und anderen Oxydationsmitteln liefert die Verbindung sofort Toluchinon.

Der gleiche Körper wurde schon von Nölting und Kohn[1]) aus dem Benzoazometakresol durch Reduktion erhalten.

[1]) Berichte, **17**, 367.

Monacetylamidodinitrometakresol.

Bis zu dieser Verbindung ist das Verhalten der Amidometakresotinsäure im Vergleich zur Amidoorthokresotinsäure ein sehr ähnliches. Bei der Nitrierung jedoch unterscheiden sich beide Verbindungen etwas mehr. Auch bei der Acetylamidometakresotinsäure spaltet sich in Eisessig nitriert die Carboxylgruppe ab, es treten aber zwei Nitrogruppen dafür in den Kern ein. Zu beachten ist gleichfalls, dass die Reaktion nicht über 40° C. steigt. Der bei der Orthokresotinsäure erhaltene Nitrokörper ist von den entstandenen Nebenprodukten kaum durch Umkrystallisieren zu trennen, während der hier entstandene schon nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol als rein betrachtet werden kann.

Die Carboxylgruppe war, wie die Analyse zeigte und schon durch die Reaktion vermutet, abgespalten worden. Die bei 100° C. getrocknete Substanz ergab nachstehende Zahlen:

I. 0,2780 gr Substanz lieferten bei 17° C. und 740 mm Barometerstand 39,2 ccm Stickstoff;

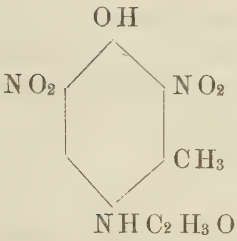
II. 0,2230 gr Substanz lieferten bei 15° C. und 741 mm Barometerstand 31,4 ccm Stickstoff;

III. 0,2556 gr Substanz ergaben 0,4010 gr Kohlensäure und 0,0862 gr Wasser.

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
Kohlenstoff	= 42,35 %	—	—	42,78 %
Wasserstoff	= 3,53 %	—	—	3,75 %
Stickstoff	= 16,47 %	16,24 %	16,35 %	—

Die Verbindung krystallisiert aus Alkohol in würfelförmigen gelben Krystallen, die einen Schmelzpunkt von 225° C. besitzen.

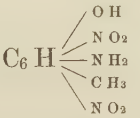
Wie später bewiesen wird, ist ihr wahrscheinlich nachstehende Konstitutionsformel zuzuschreiben:



Der Körper besitzt saure Eigenschaften, welches auch aus der Formel zu schliessen ist, und ein viel beständigeres Verhalten gegen Alkalien als das acetylierte Amidonitroorthokresol. Mit konzentrierter Kalilauge bildet er ein in schönen roten Nadeln krystallisierendes und in Alkohol ganz unlösliches Kalisalz. In die Flamme gebracht explodiert dasselbe wie eine Diazoverbindung.

Längeres Kochen mit Kalilauge zersetzt die Verbindung unter Abspalten der Acetylgruppe und Entweichen von Ammoniak.

Amidodinitrometakresol.



Mit gleichen Teilen Wasser und Schwefelsäure spaltet das vorher beschriebene Monacetylderivat dieser Verbindung durch Erwärmen Essigsäure ab und es entsteht beim Eingiessen der Lösung in Wasser eine klare gelbliche Flüssigkeit, aus welcher Kalilauge, bis fast zur Neutralität zugesetzt, einen roten krystallinischen Körper ausscheidet. Aus Alkohol krystallisiert diese Substanz in prächtig rubinroten, centimeterlangen Nadeln, welche in Wasser vollständig unlöslich sind.

Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 160° C. Seine Analyse bezeugte, dass ein Dinitroamidokresol vorlag.

I. 0,2112 gr Substanz lieferten bei 15° C. und 746,5 mm Barometerstand 35,8 ccm Stickstoff;

II. 0,3019 gr Substanz lieferten bei 17° C. und 748,5 mm Barometerstand 50,8 ccm Stickstoff;

III. 0,2507 gr Substanz ergaben 0,3612 gr Kohlensäure und 0,0820 gr Wasser.

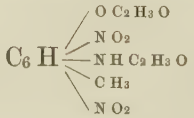
	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
Kohlenstoff	= 39,44 %	—	—	39,29 %
Wasserstoff	= 3,29 %	—	—	3,63 %
Stickstoff	= 19,71 %	19,82 %	19,60 %	—

Der Verbindung sind sowohl saure wie basische Eigenschaften gegeben. Die Säuresalze bilden fast farblose Nadeln, sind jedoch nur in saurer Lösung und in trockenem Zustand beständig. Versucht man sie in neutraler Flüssigkeit, z. B. in Wasser, aufzulösen, so spalten sie sofort Säure ab, und es wird das in Wasser unlösliche Amidodinitrokresol zurückgebildet. Die mit Alkalien entstehenden Salze sind sehr leicht löslich und konnten nicht krystallinisch erhalten werden. Sie sind ebenfalls sehr unbeständiger Natur, da schon ein Kochen in alkalischer Lösung die Zersetzung unter Ammoniakabspaltung herbeiführt.

Diacetylamidodinitrometakresol

wird durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid unter Kochen aus beiden vorher beschriebenen Körpern erhalten. Aus ganz verdünntem Alkohol krystallisiert diese Verbindung in kleinen hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 175° C.

Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Substanz bestätigte, dass zwei Acetylgruppen in dem Körper enthalten sind und er demnach folgende Konstitution besitzt:



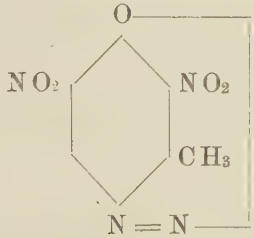
0,2710 gr Substanz lieferten bei 14° C. und 737 mm Barometerstand 33,6 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
Stickstoff = 14,14 %	14,36 %

Durch Erwärmen mit verdünnten Alkalien geht er in den Monacetylkörper über.

Diazodinitrometakresol.

Das Amidodinitrometakresol giebt durch Behandlung seiner schwefelsauren Auflösung mit salpetrigsaurem Natron einen in fast weissen Nadeln ausfallenden Diazokörper, welcher gleichfalls keine Säure enthält, dafür aber eine Bindung zwischen Diazo- und Hydroxylgruppe angenommen werden muss.



Das Verhalten dieser Substanz ist demjenigen des Diazonitroorthokresols vollkommen ähnlich. Sie krystallisiert aus Alkohol in länglichen, gelblich gefärbten Blättern, und desgleichen auch aus seiner heissen Auflösung in Wasser. Alkohol und Wasser haben also nicht die geringste Einwirkung auf den Diazokörper, sondern scheiden ihn unzersetzt wieder aus. In die Nähe der Flamme gebracht, explodiert die Verbindung mit ausserordentlich starkem Knall, ohne Rückstand zu hinterlassen. Eine Analyse wurde wegen der Explosivität der Verbindung nicht ausgeführt, sondern sogleich zu Versuchen, die Diazogruppe abzuschneiden, geschritten. Nur die schon vorher beschriebene Reaktion mit alkoholischem Kali führte auch bei dieser Diazoverbindung zum Ziele. Bei Anwendung grösserer Mengen Kalilauge entstehen nebenher dunkelbraune Zersetzungsprodukte, was für die spätere Reinigung der entstehenden Substanz unangenehm ist. Im übrigen verläuft die Reaktion genau wie bei der Verseifung des Diazo-

nitroorthokresols. Ist die Stickstoffentwickelung beendigt, so verdünnt man mit Wasser und säuert mit Salzsäure an. Hierauf scheidet sich das

Dinitrometakresol

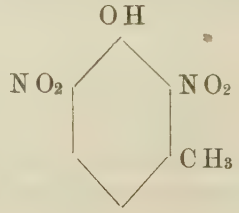
als eine dunkelbraune und unkrystallinische Masse aus, welche abgesaugt und mit Wasser gut ausgewaschen wird. Man löst dieselbe dann wieder in Alkohol und kocht längere Zeit und mit verschiedenen Portionen Tierkohle. Die Flüssigkeit wird allmählich immer heller. Am Schlusse dampft man den Alkohol bis auf einen kleinen Rest ab, und fällt das Dinitrokresol mit Wasser und Salzsäure wieder aus. Die Operation macht man nun so lange, bis der Körper hellbraun geworden ist. Hierauf löste ich das auf diese Weise nicht reiner zu erhaltende Produkt in Ammoniak, aus welcher Lösung das Ammoniaksalz erhalten wurde, welches nach vollständigem Reinigen durch mehrmaliges Umkrystallisieren lange, orangerote Nadeln darstellt.

Die bei 100° C. getrocknete Substanz ergab, auf die Formel eines Dinitrometakresolammoniaks berechnet, folgende Analyse:

0,2776 gr Substanz lieferten bei 13° C. und 737 mm Barometerstand 46,6 ccm Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
Stickstoff	= 19,53 %	19,52 %

Aus dem reinen Ammoniaksalz fällt Salzsäure das reine Dinitrokresol als hellgelbes Pulver, das durch Umkrystallisieren aus viel Wasser in langen Nadeln gewonnen werden kann. Der Körper besitzt einen Schmelzpunkt von 99° C. und die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz bestätigte gleichfalls die Formel eines Dinitrometakresols:



I. 0,2764 gr Substanz lieferten bei 18° C. und 741 mm Barometerstand 34,05 ccm Stickstoff;

II. 0,2012 gr Substanz ergaben 0,3136 gr Kohlensäure und 0,0606 gr Wasser.

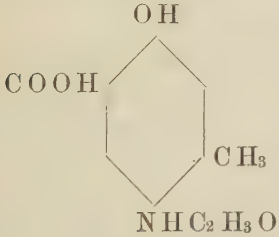
	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
Kohlenstoff	= 42,42 %	—	42,51 %
Wasserstoff	= 3,03 %	—	3,35 %
Stickstoff	= 14,14 %	14,15 %	—

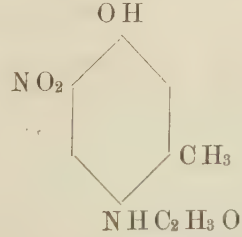
Das Dinitrokresol ist in Wasser sehr schwer, dagegen in Alkohol sehr leicht löslich. Mit Wasserdämpfen ist es nur spurenweise flüchtig und in reinem Zustande sehr beständig.

Mit Alkalien bildet es rote Salze, die in Wasser wie in Alkohol löslich sind. Aus der konzentrierten heissen Lösung des Ammoniaksalzes fällt auf Zusatz einer ebenfalls heissen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd beim Erkalten das in breiten roten Nadeln krystallisierende Silbersalz aus. Dasselbe ist in Wasser und Alkohol löslich, doch kann es ohne teilweise Zersetzung nicht umkrystallisiert werden. In getrocknetem Zustande in die Nähe der Flamme gebracht, verpufft es unter Zurücklassung von reinem metallischem Silber.

Die Konstitution des Dinitrometakresols und damit diejenige aller vorherbeschriebenen Nitroderivate war nur durch die Überführung des letzteren in das Diamin festzustellen.

Bei der Einführung zweier Nitrogruppen in die acetylierte Amidometakresotinsäure ist die Stellung der einen Nitrogruppe durch diejenige der austretenden Carboxylgruppe bedingt, wie es schon bei der Amidoorthokresotinsäure nachgewiesen wurde.

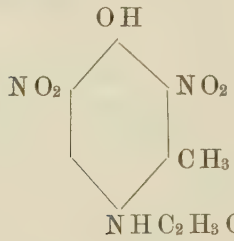


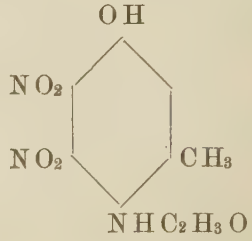


Sie tritt demnach in Orthostellung zur Hydroxylgruppe, da, wie durch die Bildung der Metakresotinsäure nachgewiesen

ist, die Carboxylgruppe ebenfalls diejenige Orthostellung zur Hydroxylgruppe einnimmt, welche gleichzeitig die Parastelle zur Methylgruppe ist, wie es vorstehende Formeln veranschaulichen.

Der anderen Nitrogruppe bleiben nun noch zwei Möglichkeiten bei dem Eintritt in den Kern übrig, wie es aus nachstehenden Formeln zu ersehen ist,





also die andere Orthostellung zur Hydroxylgruppe oder die noch unbesetzte Metastellung zu derselben. Das Amin aus dem Dinitrokresol musste eine der beiden Formeln bestätigen.

Nach dem Verhalten des Dinitrokresols selbst gegen kaustische Alkalien gewinnt die erstere Formel schon mehr an Wahrscheinlichkeit. Alkalien sind nämlich auch nach längerem Kochen ganz ohne Einfluss auf das Dinitrokresol. Zwei Nitrogruppen, welche sich aber in Orthostellung untereinander im Benzolkern befinden, tauschen gewöhnlich sehr gern eine derselben mit kochendem Alkali gegen Hydroxyl aus.

Dinitroäthylmetakresol.

Um das herzustellende Diamidokresol beständiger zu machen, und da die Reaktion des direkten Reduzierens nicht glatt verlief, so wurde zuerst aus dem Silbersalz des Dinitrokresols mittels Jodäthyl der Äthyläther hergestellt. Jodäthyl reagiert schon in der Kälte auf das mit Alkohol angeschlemmte Silbersalz unter Abscheidung von Jodsilber. Die Reaktion wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt, und darauf das Jodsilber von der alkoholischen Lösung des

Äthers abfiltriert und noch einigemale mit Alkohol ausgewaschen. Der Äthyläther ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, und letzterer wurde deshalb zum grössten Teile abgedunstet. Auf Zusatz von Wasser schied sich der Äther als bräunlich gefärbtes Öl aus, das auch nach tagelangem Stehen nicht fest werden wollte. Unter 0° C. abgekühlt, erstarrt es schliesslich zu einer gelbbraunen, krystallinischen Masse, welche erst wieder bei + 22° C. schmilzt und nun auch unter 22° C. wieder erstarrt.

Diamidoäthylkresol.

Zur Reduktion wurde der Äther mit Alkohol, Zinnchlorür, etwas met. Zinn und Salzsäure am Rückflusskühler bis zur vollständigen Lösung gekocht, hierauf der Alkohol so viel als möglich abgedunstet und in diese Flüssigkeit Salzsäuregas in der Kälte eingeleitet. Das salzsaure Diamidoäthylmetakresol fiel sodann in weissen Nädelchen aus, welche abgesaugt wurden. Auch durch zweimaliges Umkrystallisieren, wobei starker Verlust eintrat, konnten dieselben nicht vollkommen aschefrei erhalten werden. Ich entfernte deshalb das noch anhaftende Zinn mit Schwefelwasserstoff und dampfte die Flüssigkeit rasch ein. Auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure zur syrupdicken Lösung schied sich darauf das Salz in feinen weissen, büschelförmig gruppierten Nädelchen aus, die sich nach vollständigem Absaugen ohne grössere Zersetzung bei 100° C. trocknen lassen.

Die Analyse dieser Substanz lieferte nachstehende Resultate.

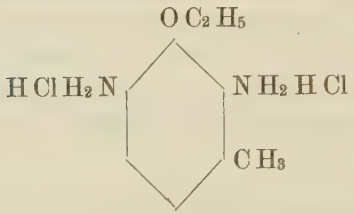
I. 0,2072 gr Substanz lieferten bei 17° C. und 739 mm Barometerstand 22,2 ccm Stickstoff;

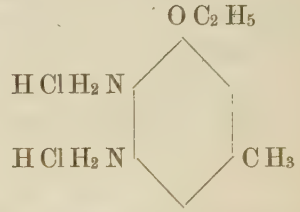
II. 0,2518 gr Substanz lieferten bei 19° C. und 746 mm Barometerstand 26,0 ccm Stickstoff;

III. 0,2302 gr Substanz ergaben 0,3806 gr Kohlensäure und 0,1422 gr Wasser.

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
Kohlenstoff	= 45,19 %	—	—	45,09 %
Wasserstoff	= 6,70 %	—	—	6,86 %
Stickstoff	= 11,72 %	12,32 %	11,90 %	—

Das salzsaure Salz ist von ziemlich beständiger Natur, welches das Trocknen bei 100° C. und die Bildung eines Platindoppelsalzes bezeugen. Es war nun noch festzustellen, welche der beiden Strukturformeln

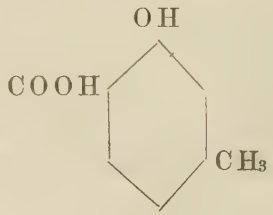




dem Amin zugeschrieben werden sollte. Keines Zweifels musste die letztere Verbindung die Reaktionen der Orthodiamine geben. Jedoch alle Versuche, die Bildung von Azinen mit Diacetyl, Krokonsäure oder Phenanthrenchinon schlugen fehl, auch die Bildung eines charakteristischen Azimides bei Einwirkung von salpetriger Säure. Die diazotierte Substanz liess sich mit einer alkalischen Naphtholsulfosäure zu einem roten Farbstoff kombinieren. Dem Körper ist demzufolge also nicht die Formel II, sondern diejenige No. I zuzuschreiben. Auch theoretischen Gründen nach trat die zweite Nitrogruppe eher in die noch unbesetzte Orthostellung zur nicht esterifizierten Hydroxylgruppe, die Nitrogruppen demnach in Metastellung zu einander, als in die Orthostellung zur zweiten Nitrogruppe, welche gleichzeitig auch Orthostellung zur acetylierten Amidogruppe ist.

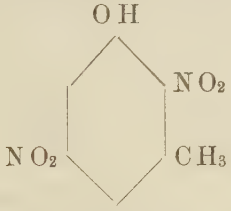
In allen vorherbeschriebenen Verbindungen stehen hiernach ebenfalls die beiden Nitrogruppen in Orthostellung zur Hydroxylgruppe.

Die Konstitution der Metakresotinsäure konnte durch diese Reaktion nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen werden, doch ist aus ihrem analogen Verhalten zur Orthokresotinsäure zu schliessen, dass es eine Orthocarbonsäure und die für sie bisher aufgestellte Formel



die wahrscheinlichste ist. Eine meta-Carbonsäure würde, beim Nitrieren wenigstens, sich anders verhalten haben, und vielleicht die Carboxylgruppe nicht mit der gleichen Leichtigkeit oder vielleicht gar nicht abgespalten haben. Eine solche kann sie also wohl nicht sein, ob aber bei ihrer Bildung aus para-Xylenol nicht doch eine Umlagerung in die andere Orthostellung stattgefunden, bleibt bis jetzt noch immer zu beweisen.

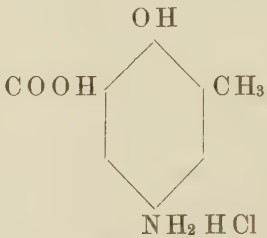
Sollte die Lagerung der drei Substituenten also gleichfalls eine benachbarte sein, nur in anderer Folge, wie bei der Orthokresotinsäure, so wäre dem daraus erhaltenen Dinitrokresol gleichfalls noch eine dritte Möglichkeit in Bezug der eintretenden Nitrogruppen möglich, nämlich



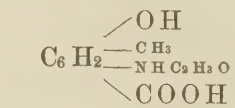
welche Formel die Nitrogruppen in Parastellung untereinander enthält. Dieser Fall, obwohl er an Wahrscheinlichkeit noch manches zu wünschen übrig lässt, bliebe demnach gleichfalls durch weitere Versuche zu beweisen.

Zusammenstellung der Resultate.

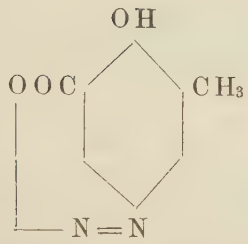
1. Der Azofarbstoff der Orthokresotinsäure liefert durch Reduktion mit salzsaurer Zinnchlorürlösung die Paraamidoorthokresotinsäure als salzsaures Salz.



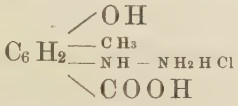
2. Durch Auflösen des Salzes in kohlensaurem Ammon und Versetzen dieser Lösung mit Essigsäure erhält man die freie Amidoorthokresotinsäure, welche in allen neutralen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich ist.
3. Mit Essigsäureanhydrid wird die Amidokresotinsäure in ein Diacetylderivat verwandelt, welches mit Kalilauge die Acetylgruppe an der Hydroxylgruppe wieder abspaltet und in die Monacetylamidoorthokresotinsäure übergeht.



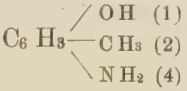
4. Durch Einwirkung von Natriumnitrit auf die Amidoorthokresotinsäure entsteht eine Diazoverbindung, bei welcher man eine Bindung zwischen Diazo- und Carboxylgruppe annehmen muss.



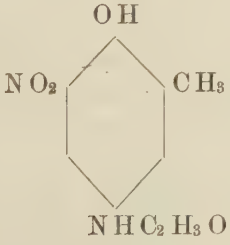
5. Aus dieser Verbindung entsteht durch Reduktion das salzsaure Salz der Hydrazinorthokresotinsäure



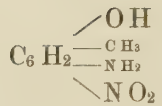
6. Durch Erhitzen mit kohlensaurem Natron im Verbrennungsrohr spaltet die freie Amidoorthokresotinsäure die Carboxylgruppe ab, und geht in das entsprechende Paraamidoorthokresol über, das durch Oxydation sofort zu Toluchinon oxydiert wird.



7. In Eisessigsuspension nitriert, spaltet die Acetylamidoorthokresotinsäure die Carboxylgruppe ab, und an ihre Stelle tritt eine Nitrogruppe ein. Es bildet sich also ein Orthonitroparaacetylamidoorthokresol, welches schwach saure Eigenschaften besitzt.

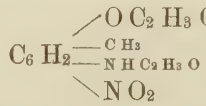


8. Mit gleichen Teilen Schwefelsäure und Wasser lässt sich der ebenerwähnte Körper verseifen und geht in das Paraamidoorthonitroorthokresol über.



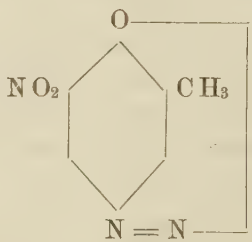
9. Dieser Körper besitzt sowohl basische wie saure Eigenschaften und bildet mit Säuren und Alkalien Salze, welche jedoch ziemlich leicht zersetzlich sind.

10. Amidonitroorthokresol sowie das Monacetylderivat gehen durch weiteres Behandeln mit Essigsäureanhydrid in das Diacetylamidonitroorthokresol über.



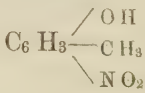
11. Dasselbe spaltet mit verdünnter Kalilauge die Acetylgruppe der Hydroxylgruppe wieder ab, und bildet das Monacetylderivat zurück, welches auf diesem Wege sehr rein erhalten wird.

12. Durch Diazotierung des Amidonitroorthokresols wurde eine Diazoverbindung hergestellt, in welcher man eine Bindung zwischen Hydroxyl- und Diazogruppe annehmen muss.

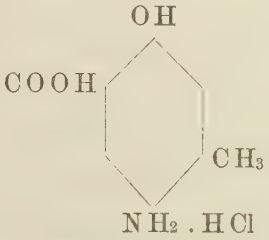


Diese Verbindung zeigt ein auffallend beständiges Verhalten und lässt sich selbst beim Kochen mit Wasser oder Alkohol nicht zersetzen.

13. Die Diazoverbindung spaltet, mit alkoholischem Kali behandelt, die Diazogruppe ab und geht in das schon bekannte Orthonitroorthokresol über.

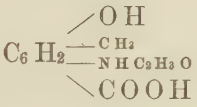


14. Aus dem Azofarbstoff der Metakresotinsäure wurde durch Reduktion die Paraamidometakresotinsäure als salzsaures Salz erhalten.



15. Auf Zusatz von Essigsäure zur Auflösung dieses Salzes in kohlensaurem Ammon gewinnt man die freie Base, welche gleiche Eigenschaften wie die Amidoorthokresotinsäure zeigt.

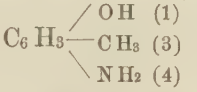
16. Auf dieselbe Weise wie die Monacetylorthokresotinsäure konnte die Monacetylmetakresotinsäure hergestellt werden.



17. Mit salpetriger Säure geht die Amidometakresotinsäure in ihre Diazoverbindung über, in welcher ebenfalls eine Bindung zwischen Diazo- und Carboxylgruppe angenommen werden muss.

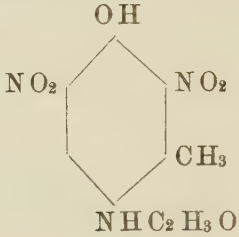
18. Dieselbe geht durch Reduktion in das salzsaure Hydrazin der Metakresotinsäure über.

19. Mit kohlensaurem Natron erhitzt spaltet die Amidometakresotinsäure Kohlensäure ab und es entsteht das Paraamidometakresol, welches schon auf andere Weise von Nölting und Kohn dargestellt wurde.



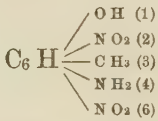
20. Auch die Acetylamidometakresotinsäure spaltet beim Nitrieren in Eisessig die Carboxylgruppe ab, dafür treten jedoch zwei Nitrogruppen in den Kern ein, welcher Kör-

per, wie später bewiesen wurde, wahrscheinlich folgende Konstitution besitzt:



21. Dieser Körper besitzt ausdrücklich saure Eigenschaften und bildet mit Alkalien schön krystallisierende Salze.

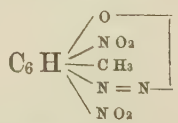
22. Das Monacetylderivat spaltet, mit Schwefelsäure behandelt, die Acetylgruppe ab, und geht in das Paraamidodinitrometakresol über.



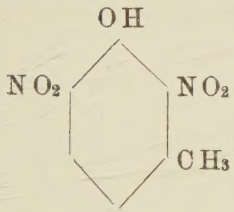
23. Paraamidodinitrometakresol besitzt sowohl basische wie saure Eigenschaften, und bildet mit Säuren und Alkalien Salze, welche jedoch leicht zersetzlich sind.

24. Amidodinitrokresol und das Monacetylderivat gehen beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid in das Diacetylamidodinitrokresol über.

25. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das Amidodinitrokresol wird die entsprechende Diazoverbindung gewonnen, welche gleichfalls sehr beständiger Natur ist, und aus Wasser und Alkohol krystallisiert werden kann. Eine Bindung zwischen Diazo- und Hydroxylgruppe ist auch in dieser Verbindung anzunehmen.



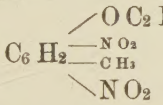
26. Mit alkoholischem Kali spaltet dieser Körper die Diazogruppe ab und geht in das Dinitrometakresol über.



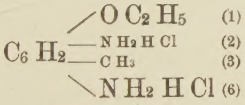
27. Das Dinitrometakresol bildet durch seine sauren Eigenschaften sehr schön krystallisierende Salze mit Alkalien.

28. Aus dem Ammoniaksalz desselben wurde mit salpetersaurem Silberoxyd das in breiten, roten Nadeln krystallisierende Silbersalz hergestellt.

29. Mit Jodäthyl in alkoholischer Lösung behandelt bildet sich der Äthyläther des Dinitrometakresols.



30. Dieser Äther geht durch Reduktion in das Diamidoäthylkresol über, welches als salzsaures Salz erhalten wurde.



31. Aus dem Verhalten dieses Körpers gegen Diketone und gegen salpetrige Säure wurde geschlossen, dass hier kein Orthodiamin vorliegt, sondern demselben obengegebene Formel zugeschrieben werden muss.